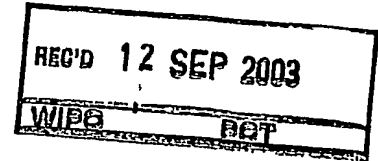


10/516617  
Rec'd PCT/JP 03/07084  
03 DEC 2004  
24.07.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    6 月    4 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 1 6 2 2 8 7  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 1 6 2 2 8 7 ]

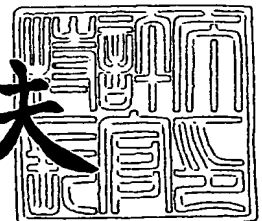
出      願      人                      独 立 行 政 法 人 産 業 技 術 総 合 研 究 所  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年    8 月 2 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 232-02139

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市 1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内

【氏名】 許 亜

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 5 番地 2 号 財団法人 次世  
代金属・複合材料研究開発協会内

【氏名】 大塚 和弘

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市 1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内 スマートストラクチャー研究  
センター内

【氏名】 遠山 暢之

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市 1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内

【氏名】 秋宗 淑雄

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市 1-1-1 独立行政法人産業技術総合  
研究所つくばセンター内

【氏名】 岸 輝雄

【特許出願人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【電話番号】 0298-61-3280

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 極細形状記憶合金ワイヤを用いた機能性複合材料及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金を用いて、冷間延伸加工して作製したマルテンサイト相の形状記憶合金ワイヤを樹脂母材で固めて成形する機能性複合材料において、形状記憶合金ワイヤとして極細形状記憶合金ワイヤを用いることを特徴とする機能性複合材料。

【請求項2】 極細形状記憶合金ワイヤが、直径0.06mm以下であり、冷間延伸加工率が少なくとも20%以上のマルテンサイト相であることを特徴とする請求項1に記載した機能性複合材料。

【請求項3】 形状記憶合金ワイヤのほかに、ガラス繊維、炭素繊維の1種または2種以上を併用した請求項1又は2に記載した機能性複合材料。

【請求項4】 樹脂母材が180℃それ以下の温度で熱硬化成形する請求項1ないし請求項3のいずれかひとつに記載した機能性複合材料。

【請求項5】 形状記憶合金がTi-Ni系合金である請求項1～4のいずれか一つに記載した機能性複合材料。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか一つに記載した機能性複合材料であって、形状記憶合金ワイヤを逆変態終了温度（Af）以上まで加熱し、マルテンサイト逆変態を起こさせ、マルテンサイト相からオーステナイト相に変化させ、収縮力を発生させたことを特徴とする機能性複合材料。

【請求項7】 加熱する形状記憶合金ワイヤが、全体の形状記憶合金ワイヤの一部である請求項6に記載した収縮力を発生させる機能性複合材料。

【請求項8】 相変態終了温度以下で、冷間延伸加工した形状記憶合金ワイヤを樹脂母材に埋め込んで成型する、形状記憶合金ワイヤを用いた機能性複合材料を製造することを特徴とする機能性複合材料の製造方法。

【請求項9】 埋め込んだ冷間加工状態の形状記憶合金ワイヤの一部又は全部に電流を短時間流すことにより、相変態温度以上に加熱して、逆変態を起こさせ

た後、電流を切って、周りの樹脂母材に及ぼす熱の影響が小さいことを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の機能性複合材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

この発明は、極細形状記憶合金ワイヤを用いた機能性複合材料の製造方法に関するものである。

さらに詳しくは、この発明は、形状記憶合金をマルテンサイト相状態で冷間加工して、極細ワイヤにすることにより、形状記憶合金ワイヤの予歪を発生するとともに、冷間加工が逆変態温度を上昇させるため、形状記憶合金ワイヤを180℃で熱硬化成形するエポキシ樹脂などの母材に埋め込み、複合化する際、形状記憶合金ワイヤの予歪を保持するための装置と制御を必要とすることなしに、形状記憶合金を用いた機能性複合材料を製造する方法である。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

予歪を与えた形状記憶合金ワイヤをCFRP、GFRP、Alなどのマトリクス中に埋め込んで、振動制御機能及び疲労亀裂進展速度を遅延させることが確認されている。これらは予め低温マルテンサイト相状態で与えた伸びひずみが、除荷のみでは歪が残留し、成形後加熱により母相に逆変態し、元の形状に回復する効果を利用している。2001年、我々は冷間加工処理により、直径0.4mmのTiNiワイヤの逆変態温度を130℃成形のエポキシ樹脂などの母材の硬化温度以上に上昇させ、TiNiワイヤを両端固定しなくても、130℃で硬化成形中TiNiワイヤが逆変態を起こすことがなく、収縮する事もなく、埋め込むことができる形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法を開発した。しかし、現在の技術では130℃で硬化成形する機能性複合材料にしか適用できていない。航空、宇宙産業に最も重要な180℃で成形する耐熱型CFRP, GFRPに対して、現有の技術はまだ適用できていない。

##### 【0003】

#### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、上記の欠点を解消し、冷間加工した極細形状記憶合金ワイヤを利用することにより、冷間加工効果を十分生かし、逆変態温度をさらに高めるとともに、予歪も従来の太い冷間加工ワイヤより大きくすることができた。これにより、TiNiワイヤを両端固定しなくても、180℃で硬化成形中TiNiワイヤが2%以上の収縮歪を保留したまま埋め込むことのできる機能性複合材料を開発すると共に、その製造方法を開発した。さらに、極細形状記憶合金ワイヤを利用することにより、炭層繊維と同じように扱うことができるため、極細形状記憶合金ワイヤを含むプリプレグ成形素材 (Pre-impregnation material) の製造が可能になり、成形作業の能率向上と品質の安定が図られ、形状記憶合金を用いた機能性複合材料の実用化にとって大きな意味がある。

さらに、埋め込んだTiNiワイヤを短時間通電加熱することにより、TiNiワイヤの逆変態温度を正常に戻させ、TiNiワイヤの形状記憶効果を利用できる機能性複合材料製造方法を提供する。

また、冷間加工処理はワイヤ製造過程の線引き処理だけを利用して、収縮歪を発生すると共に、逆変態温度を調整するため、製造コストの大幅な低減も期待でき、冷間加工によりTiNiワイヤのマルテンサイト相状態で降伏応力が大きく上昇するので、低温での強度、剛性を増加する効果も期待できる形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法を提供する。

#### 【0004】

##### 【発明を解決するための手段】

この発明は、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金において、冷間加工処理により逆変態温度が上昇する。しかし、一回逆変態させると、逆変態温度がまた正常に（逆変態させた温度に）戻るという現象が知られている。

本発明者は、極細形状記憶合金ワイヤを冷間伸線加工することにより、逆変態温度範囲と与えた予歪がさらに大きくなるという驚くべき事実を見出し、逆変態させる温度を実用化レベルである180℃にした場合でも、なお十分に収縮歪を利用できる形状記憶合金が出来ることを発見し、この形状記憶合金を用いることにより、機能性複合材料及びその製造方法を発明するに至った。

典型的な具体例を示せば、マルテンサイト状態で冷間延伸加工率が20%以上、好適には35%程度の適度な冷間加工により、最終直径0.06mm以下のTiNi形状記憶合金ワイヤの予歪を発生させると共に、この冷間延伸加工が逆変態温度を上昇させ、このTiNiワイヤを180℃までに硬化するCFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの母材に埋め込んだ。

収縮歪を3.5%まで上昇させた形状記憶合金と上記の母材を用いて、機能性複合材料を製造できることが判明した。

また、この機能性複合材料は、成形する際、TiNi形状記憶合金ワイヤの予歪を保持するための装置と制御を必要としなかった。

#### 【0005】

図1は冷間加工率35%の直径0.05mmのTi-50at%Ni合金の収縮歪測定結果である。比較のために、冷間加工率35%の直径0.4mmのTi-50at%Ni試料の収縮歪測定結果も一緒に示す。一回目の加熱では、直径0.05mmのワイヤには、収縮歪が3.5%、逆変態温度 $A_s=133^{\circ}\text{C}$ 、逆変態温度 $A_f=267^{\circ}\text{C}$ であることに対して、直径0.4mmのワイヤには、収縮歪が2.3%、逆変態温度 $A_s=130^{\circ}\text{C}$ 、逆変態温度 $A_f=210^{\circ}\text{C}$ であることが分かった。この結果から、極細ワイヤの場合、同じ35%の冷間加工量で、収縮歪が3.5%まで大きくなり、逆変態温度範囲も非常にブロードになり、高温側に移動することが分かった。

また、二回目の加熱では、極細ワイヤの逆変態温度 $A_s=29^{\circ}\text{C}$ 、 $A_f=67^{\circ}\text{C}$ になり、変態温度範囲も冷間加工しない試料と同じ程度に戻った。

さらに、130℃、180℃でそれぞれ2時間処理した極細ワイヤに対して、熱膨張測定により逆変態に伴う収縮歪の変化を調べた。その結果を図2、図3に示す。130℃で2時間処理したワイヤには、収縮歪が約3.0%になり、逆変態温度範囲は大きく上昇し、160℃から264℃までになることがわかる。

また、180℃で2時間処理したワイヤには、収縮歪が約2.5%になり、逆変態温度範囲はさらに大きく上昇し、197℃から271℃までになることがわかる。この結果から、180℃で複合材料を硬化成形した後、この冷間加工した極細ワイヤはまだ2.5%の収縮歪が残される。これにより250MPa以上の回復応力が得られると考えられる。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

このような研究結果を基にして、本発明の機能性複合材料及びその製造方法は考え出されたものであり、冷間加工処理した極細TiNiワイヤを用いた機能性複合材料の製造方法を以下具体的に示すことにより本発明を説明する。

この発明は、埋め込んだ冷間加工状態の極細TiNi合金を通電加熱して、形状回復力を得る方法を提供する。

母材に埋め込んで拘束したワイヤを一回逆変態させなければ、逆変態温度は正常に戻らず、回復力が利用し難いという問題がある。

ところが、冷間加工した試料を逆変態させるため、逆変態終了温度（冷間加工率35%の場合、約270℃）まで加熱することが必要である。この温度は母材の硬化温度を超えるため、加熱の際、母材の特性に悪影響を及ぼす恐れがある。

ここで、逆変態が吸熱反応であることを利用し、特殊な加熱方法を開発した。

具体的には、まず埋め込んだTiNiワイヤを一回大電流で非常に短時間加熱して、逆変態を起こさせ、すぐ電流を切る。逆変態が吸熱反応であり、ワイヤ表面付近の温度がすぐ上昇しないうちに、電流を切るため、周りの母材に及ぼす熱の影響が小さい。

これによって、TiNiワイヤの逆変態温度は平常に戻り、低電流で加熱することにより、回復力が得られる。

## 【0007】

本発明で用いる形状記憶合金は、典型的にはTiNiであるが、相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる直径0.06mm以下の形状記憶合金であれば、どのようなものであっても良い。

## 【0008】

本発明は、適度な冷間加工処理により、極細TiNiワイヤの逆変態温度をCFRP、GFRP、エポキシ樹脂などの母材の硬化温度以上に上昇させ、TiNiワイヤを両端固定しなくても、180℃で硬化中TiNiワイヤを埋め込むことを可能にするものである。さらに、埋め込んだTiNiワイヤを短時間通電加熱することにより、TiNiワイヤの逆変態温度を正常に戻させ、TiNiワイヤの形状記憶効果を利用できる機



能性複合材料を製造することができた。

また、冷間加工処理はワイヤ製造過程の線引き処理だけを利用して、予歪を発生すると共に、逆変態温度を調整するため、製造コストの大幅な低減も期待できる。

また、本発明で用いる樹脂母材は、代表的にはエポキシ樹脂であるが、その他フェノール樹脂やポリアミド樹脂などの熱硬化性樹脂であっても良く、強度が保てれば熱可塑性樹脂を併用しても良い。

#### 【0009】

##### 【実施例】

本発明の実施例について具体的に述べる。

冷間圧延率35%のTi-50at%Niワイヤ(直径0.05mm)を180℃2時間保持し、CFRP(炭素繊維強化プラスチック)のなかに埋め込んで、損傷抑制、振動制御機能性複合材料を作製した。

このCFRPの成形条件は180℃、2時間であるため、冷間加工したワイヤを130℃で2時間保持した後、収縮歪と逆変態温度範囲の変化を測定した。

図3はその結果を示す。これによって、冷間加工したワイヤは180℃で2時間処理しても、2.5%の収縮歪を保持していることが分かった。以前の結果からすでに分かったように、この2.5%の収縮歪で250MPa以上の回復応力が得られると考えられる。

#### 【0010】

図4は直径0.05mmのワイヤを埋め込み、作製したTiNi/CFRP複合材料の断面をSEMで観察したものである。図4(a)はワイヤと炭素繊維と90度の角度になる場合；図4(b)はワイヤを炭素繊維の0度と90度の層間に埋め込む場合。

#### 【0011】

図5は作製した複合材料に対して、埋め込んだワイヤを通電加熱するとき検出した亀裂抑制効果の実験結果。図5(a)は電流を印加するときの試料表面の収縮歪変化；図5(b)は電流を印加するときの試料表面の温度変化。

#### 【0012】

##### 【発明の効果】

本発明は、上記の機構を採用することにより、形状記憶合金の予歪を保持するための両端固定装置使わずに、冷間加工と通電加熱処理により逆変態温度と予歪を調整して、形状記憶合金の安定な回復力を利用できる機能性複合材料を180℃で熱硬化成形することを可能にする。さらに、本発明は、直径0.06mm以下の極細形状記憶ワイヤを利用することと、形状記憶ワイヤの予歪はワイヤ製造過程の冷間線引き処理だけを利用することであるため、炭層繊維と同じように扱うことができ、極細形状記憶合金ワイヤを含むプリプレグ成形素材 (Pre-impregnation material) の製造が可能になり、成形作業の能率向上と品質の安定が図られ、製造コストの大幅な低減も可能になり、形状記憶合金を用いた機能性複合材料の実用化には大きな意味がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 熱膨張測定による、冷間加工率35%のTi-50at%Niワイヤの逆変態に伴う収縮歪の変化の測定結果を示す図。(a)直径0.05mmのワイヤの結果；(b)直径0.4mmのワイヤの結果。

【図2】 熱膨張測定による、130℃で2時間処理した冷間加工率35%のTi-50at%Niワイヤ〔直径0.05mm〕の逆変態に伴う収縮歪の変化の測定結果を示す図。

【図3】 熱膨張測定による、180℃で2時間処理した冷間加工率35%のTi-50at%Niワイヤ〔直径0.05mm〕の逆変態に伴う収縮歪の変化の測定結果を示す図。

【図4】 直径0.05mmのワイヤを埋め込み、作製したTiNi/CFRP複合材料の断面をSEMで観察したものである。図4(a)はワイヤと炭素繊維と90度の角度になる場合；図4(b)はワイヤを炭素繊維の0度と90度の層間に埋め込む場合。

【図5】 作製した複合材料に対して、埋め込んだワイヤを通電加熱するとき検出した亀裂抑制効果の実験結果。図5(a)は電流を印加するときの試料表面の収縮歪変化；図5(b)は電流を印加するときの試料表面の温度変化。

#### 【符号の説明】

1. As：逆変態開始温度
2. Af：逆変態終了温度

3. Ms : マルテンサイト変態或いはR相変態開始温度
4. Mf : マルテンサイト変態終了温度

【書類名】 図面

【図 1】

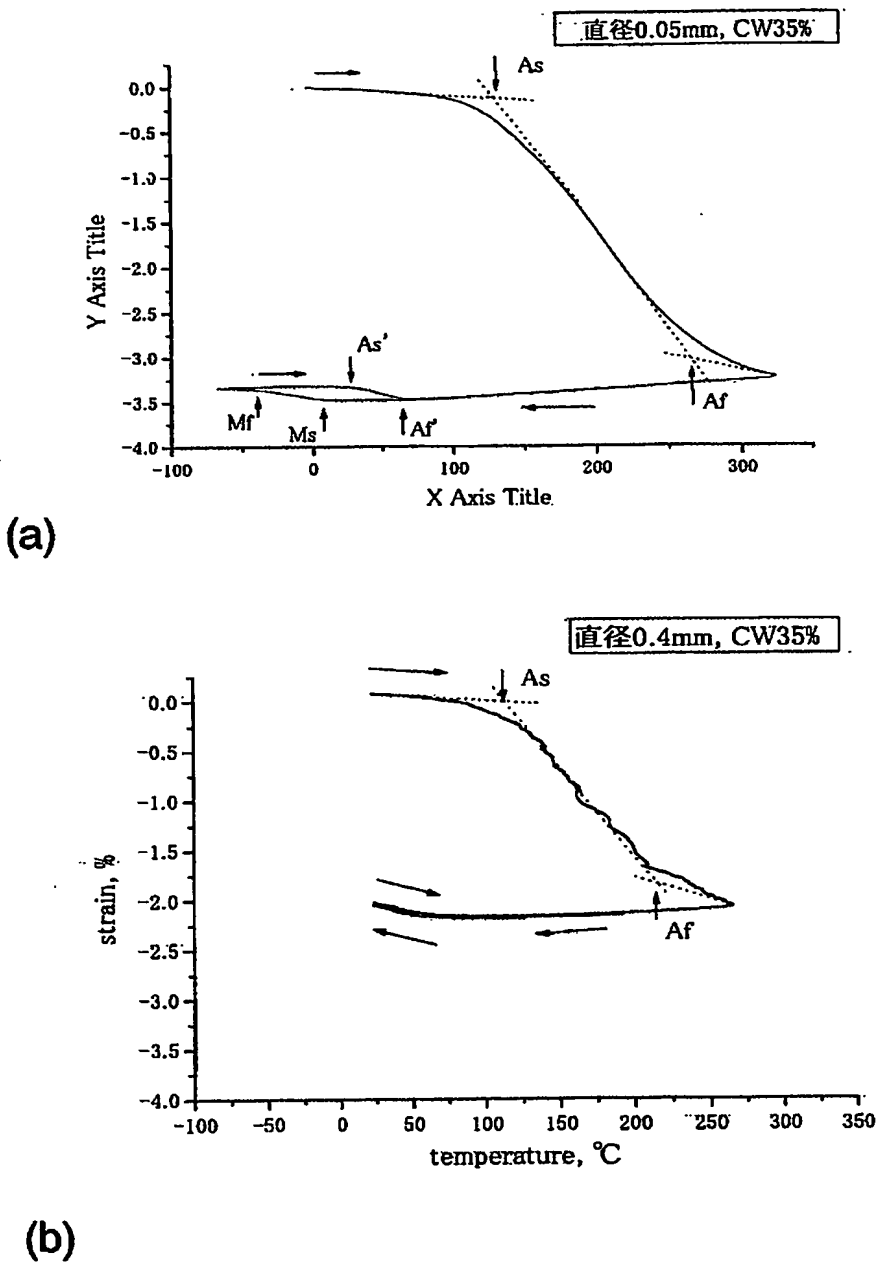


図 1

【図2】

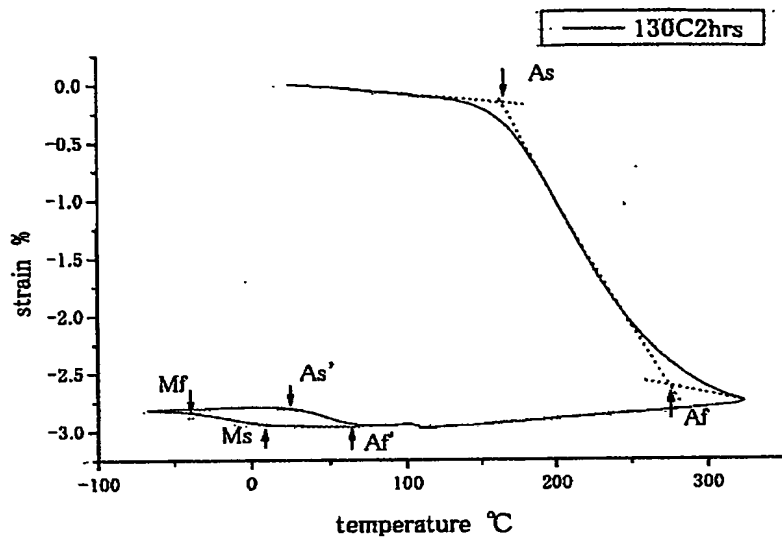


図2

【図3】

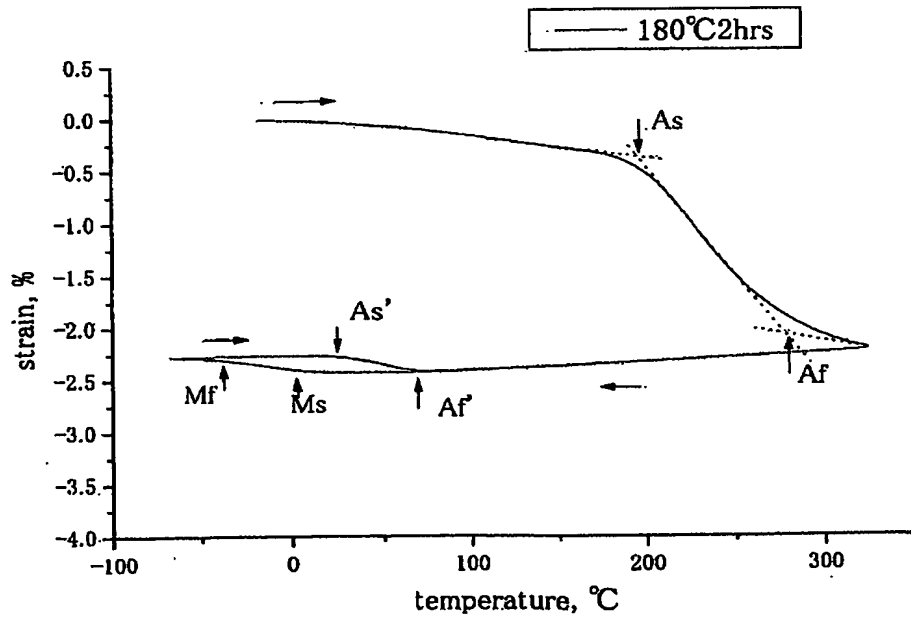


図3

【図 4】

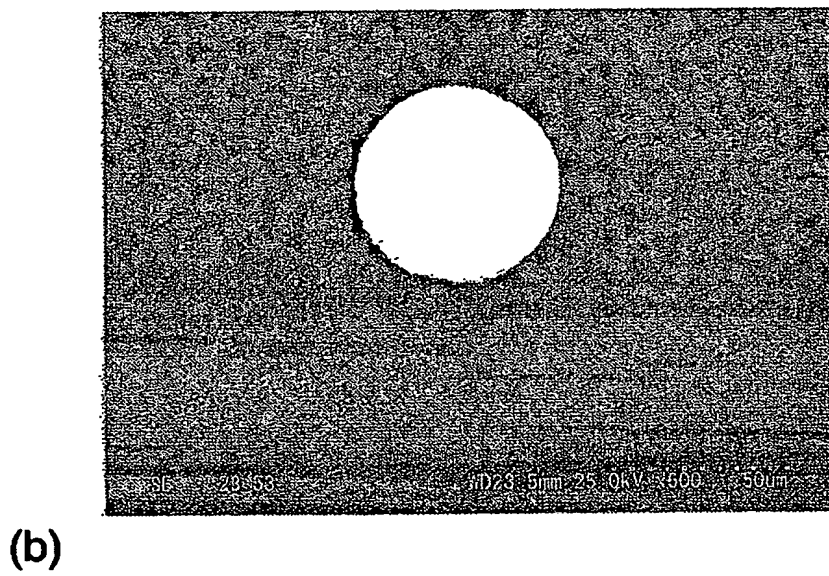
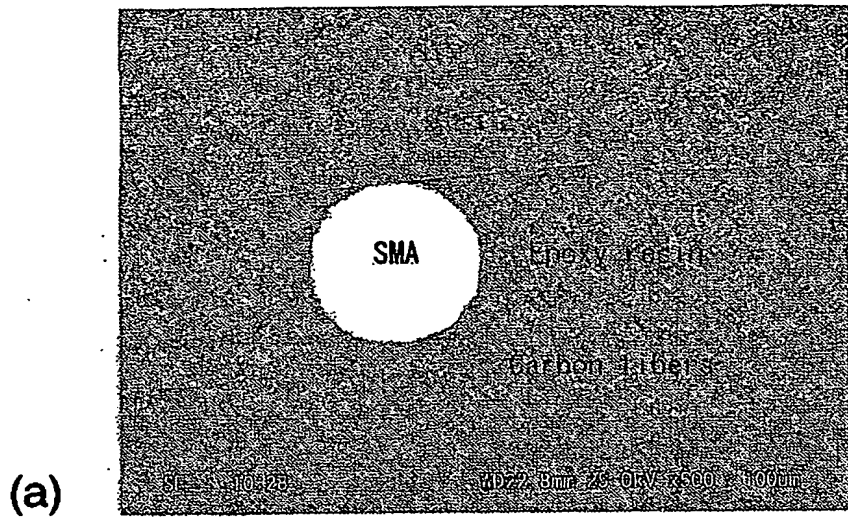


図 4

【図 5】

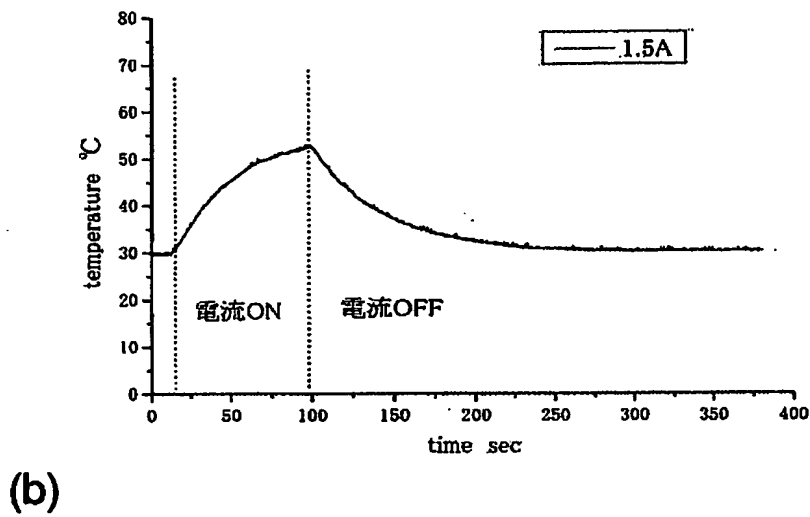
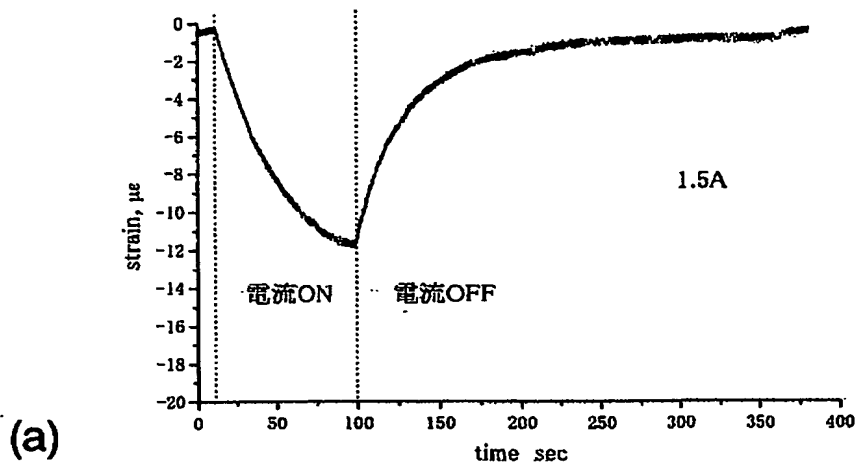


図5

**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** ワイヤを両端固定しなくても、180℃で熱硬化中TiNiワイヤの2%以上の予歪を保持することができる極細形状記憶合金を用いた機能性複合材料及びその製造方法を提供する。

**【解決手段】** 相変態温度を介して、オーステナイト相とマルテンサイト相があらわれる形状記憶合金を用いて、冷間延伸加工して作製したマルテンサイト相の直径0.06mm以下の極細形状記憶合金ワイヤを樹脂母材で固めて成形することを特徴とする機能性複合材料。

**【選択図】** 図1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-162287
受付番号	50200804228
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月 4日
-------	-------------

次頁無

出願 2002-162287

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[301021533]

1. 変更年月日

2001年 4月 2日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名

独立行政法人産業技術総合研究所